

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-278070

(43)Date of publication of application : 27.09.2002

(51)Int.Cl. G03F 7/039
C08K 5/16
C08K 5/541
C08L 25/18
H01L 21/027

(21)Application number : 2001-080895 (71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 21.03.2001 (72)Inventor : FUJIMORI TORU

(54) POSITIVE TYPE RESIST COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive type resist composition having such good performance as not to cause development defects and good line edge roughness.

SOLUTION: In the positive type resist composition containing (A) a compound which generates an acid when irradiated with active light or radiation, (B) a resin which is decomposed by the action of the acid and increases its solubility in an alkali developing solution, (C) an organic basic compound and (D) a fluorine- and/or silicon-containing surfactant, the resin (B) contains a hydroxystyrene/t-butyl acrylate copolymer (generally called ESCAP) and a copolymer obtained by introducing a styrene unit into ESCAP.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-278070
(P2002-278070A)

(43) 公開日 平成14年9月27日 (2002.9.27)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1 2 H 0 2 j
C 0 8 K 5/16		C 0 8 K 5/16	4 J 0 0 2
5/541		C 0 8 L 25/18	
C 0 8 L 25/18		C 0 8 K 5/54	
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R
審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 26 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-80895(P2001-80895)

(22) 出願日 平成13年3月21日 (2001.3.21)

(71) 出願人 000003201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 藤森 亨

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フイルム株式会社内

(74) 代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポジ型レジスト組成物

(57) 【要約】

【課題】 現像欠陥性能及びラインエッジラフネスが良好なポジ型レジスト組成物を提供すること。

【解決手段】 (A) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物

(B) 酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解度が増大する樹脂

(C) 有機塩基性化合物

(D) フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物において、(B)の樹脂がヒドロキシシチレンとメープチルアクリレート共重合体(通常E S C A Pという)と、E S C A Pにシチレンユニットを導入した共重合体を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物 (B) 酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解度が増大する樹脂

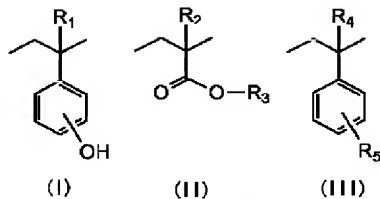
(C) 有機塩基性化合物

(D) フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤

を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物において、(B)の樹脂が下記一般式 (I)、(II) で表される構造単位を有する樹脂 (A1) と、下記一般式

(I)、(II) 及び (III) で表される構造単位を有する樹脂 (A2) を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【化1】



一般式 (I) ~ (III) 中、 R_1 及び R_2 は、同一でも異なってもよく、水素原子又はメチル基、 R_3 は置換されてもよい3級アルキル基を表す。 R_4 は水素原子又はメチル基である。 R_5 は、水素原子、炭素数1~4の直鎖、分岐アルキル基、メトキシ基、又はアセトキシ基を表す。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、平版印刷板やIC等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造、更にその他のフォトファブリケーション工程に使用されるポジ型レジスト組成物に関するものである。特に本発明のポジ型レジスト組成物は、遠紫外線（エキシマレーザ等を含む）、電子線、X線又は放射光のような高エネルギーの放射線によって作用し、半導体集積回路の製作に好適に用いられるものである。

【0002】

【従来の技術】従来、ICやLSIなどの半導体デバイスの製造プロセスにおいては、フォトリソグラフィによる微細加工が行なわれている。近年、集積回路の高集積化に伴い、サブミクロン領域やクォーターミクロン領域の超微細パターン形成が要求されるようになってきている。それに伴い、露光波長もg線からi線に、さらにKrFエキシマレーザ光に、というように短波長化の傾向が見られる。現在では、エキシマレーザ光を用いるリソグラフィがこの分野における重要な加工技術となっており、かかるエキシマレーザリソグラフィプロセスに適したレジストとして化学増幅型レジストが採用されている。

【0003】化学増幅型レジスト組成物は、遠紫外光などの放射線の照射により露光部に酸を生成させ、この酸

を触媒とする反応によって、活性放射線の照射部と非照射部の現像液に対する溶解性を変化させることにより基板上にパターンを形成させる材料である。化学増幅型レジストは、高い感度と解像性を有し、少量の放射線放射により酸を発生する化合物（以下、「光酸発生剤」という）で像形成できるという利点を有している。

【0004】上記ポジ型化学増幅レジストは、①アルカリ可溶性樹脂、光酸発生剤、及び酸分解性基を有しアルカリ可溶性樹脂に対する溶解阻止化合物から成る3成分系と、②酸との反応により分解しアルカリ可溶となる基を有する樹脂と光酸発生剤からなる2成分系、さらに③酸との反応により分解しアルカリ可溶となる基を有する樹脂、酸分解性基を有する低分子溶解阻止化合物、及び光酸発生剤から成るハイブリッド系に大別できる。これら2成分系、3成分系、ハイブリッド系のポジ型化学増幅レジストにおいては、いずれも露光により光酸発生剤からの酸を介在させて、熱処理後現像してレジストパターンを得るものである。

【0005】上記のような化学増幅型ポジ型レジスト組成物において使用する樹脂として、ヒドロキシスチレンとメーブチルアクリレート共重合体（通常ESCAPという）を使用する技術は種々知られており、更にESCAPにスチレンユニットを導入した共重合体についても知られている。しかしながら、このような技術を用いても現像欠陥性能とラインエッジラフネス性能において、問題を抱えていた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、現像欠陥性能及びラインエッジラフネスが良好なポジ型レジスト組成物を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、ポジ型化学増幅系におけるレジスト組成物の構成材料を鋭意検討した結果、特定の2種類の樹脂を用いることにより、本発明の目的が達成されることを見出し、本発明を達するに至った。即ち、上記目的は下記構成によって達成される。

【0008】(1) (A) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物

(B) 酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解度が増大する樹脂

(C) 有機塩基性化合物

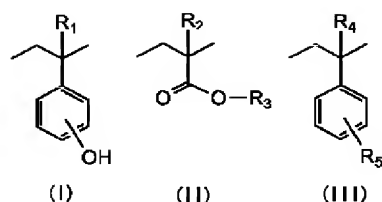
(D) フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤

を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物において、(B)の樹脂が下記一般式 (I)、(II) で表される構造単位を有する樹脂 (A1) と、下記一般式

(I)、(II) 及び (III) で表される構造単位を有する樹脂 (A2) を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【0009】

【化2】



【0010】一般式 (I) ~ (III) 中、 R_1 及び R_2 は、同一でも異なってもよく、水素原子又はメチル基、 R_3 は置換されてもよい3級アルキル基を表す。 R_4 は水素原子又はメチル基である。 R_5 は、水素原子、炭素数1~4の直鎖、分岐アルキル基、メトキシ基、又はアセトキシ基を表す。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明に使用する化合物について詳細に説明する。

【0012】〔1〕(A) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物(以下、光酸発生剤ともいう) 本発明で使用される活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている公知の光(400~200nmの紫外線、遠紫外線、特に好ましくは、g線、h線、i線、KrFエキシマレーザー光)、ArFエキシマレーザー光、電子線、X線、分子線又はイオンビームにより酸を発生する化合物及びそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

【0013】また、その他の本発明に用いられる活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物としては、たとえば S. I. Schlesinger, Photogr. Sci. Eng., 18, 387 (1974)、T. S. Bal et al, Polymer, 21, 423 (1980) 等に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号、同 Re 27,992号、特開平3-140,140号等に記載のアンモニウム塩、D. C. Necker et al, Macromolecules, 17, 2468 (1984)、C. S. Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASI A, p478 Tokyo, Oct (1988)、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号等に記載のホスホニウム塩、J. V. Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307 (1977)、Chem. & Eng. News, Nov. 28, p31 (1988)、欧州特許第104,143号、同第339,049号、同第410,201号、特開平2-150,848号、特開平2-296,514号等に記載のヨードニウム塩、

【0014】J. V. Crivello et al, Polymer J. 17, 73 (1985)、J. V. Crivello et al, J. Org. Chem., 43, 3055 (1978)、W. R. Watt et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 22, 1789 (1984)、J. V. Crivello et al, Polymer Bull., 14, 279 (1985)、J. V. Crivello et al, Macromolecules, 14(5), 1141 (1981)、J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 2877 (1979)、欧州特許第370,693号、同161,811号、同410,201号、同339,049号、同233,567号、同297,443号、同297,442号、米国特許第3,902,114号、同4,933,377号、同4,760,013号、同4,734,444号、同2,833,827号、独国特許第2,904,626号、同3,604,580号、同3,604,581号、特開平7-28237号、同8-27102号等に記載のスルホニウム塩、

【0015】J. V. Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307 (1977)、J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 1047 (1979) 等に記載のセレノニウム塩、C. S. Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASI A, p478 Tokyo, Oct (1988) 等に記載のアルソニウム塩等のオニウム塩、米国特許第3,905,815号、特公昭46-4605号、特開昭48-36281号、特開昭55-32070号、特開昭60-239736号、特開昭61-169835号、特開昭61-169837号、特開昭62-58241号、特開昭62-212401号、特開昭63-70243号、特開昭63-298339号等に記載の有機ハロゲン化合物、K. Meier et al, J. Rad. Curing, 13(4), 26 (1986)、T. P. Gill et al, Inorg. Chem., 19, 3007 (1980)、D. Astruc, Acc. Chem. Res., 19(12), 377 (1986)、特開平2-161445号等に記載の有機金属/有機ハロゲン化物、

【0016】S. Hayase et al, J. Polymer Sci., 25, 753 (1987)、E. Reichmanis et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 23, 1 (1985)、Q. Q. Zhu et al, J. Photochem., 36, 85, 39, 317 (1

987)、B. Amit et al, Tetrahedron Lett., (24) 2205 (1973)、D. H. R. Barton et al, J. Chem. Soc., 3571 (1965)、P. M. Collins et al, J. Chem. Soc., Perkin I, 1695 (1975)、M. Rudinstein et al, Tetrahedron Lett., (17), 1445 (1975)、J. W. Walker et al J. Am. Chem. Soc., 110, 7170 (1988)、S. C. Busman et al, J. Imaging Technol., 11 (4), 191 (1985)、H. M. Houlihan et al, Macromolecules, 21, 2001 (1988)、P. M. Collins et al, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 532 (1972)、S. Hayase et al, Macromolecules, 18, 1799 (1985)、E. Reichmanis et al, J. Electrochem. Soc., Solid State Sci. Technol., 130 (6)、F. M. Houlihan et al, Macromolecules, 21, 2001 (1988)、欧州特許第0290, 750号、同046, 083号、同156, 535号、同271, 851号、同0, 388, 343号、米国特許第3, 901, 710号、同4, 181, 531号、特開昭60-198538号、特開昭53-133022号等に記載のオニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、

【0017】M. TUNOOKA et al, Polymer Preprints Japan, 35 (8)、G. Berner et al, J. Rad. Curing, 13 (4)、W. J. Mijs et al, Coating Technol., 55 (697), 45 (1983)、Akzo、H. Adachi et al, Polymer Preprints, Japan, 37 (3)、欧州特許第0199, 672号、同84515号、同044, 115号、同第618, 564号、同0101, 122号、米国特許第4, 371, 605号、同4, 431, 774号、特開昭64-18143号、特開平2-245756号、特開平3-140109号等に記載のイミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、特開昭61-166544号、特開平2-71270号等に記載のジスルホン化合物、特開平3-103854号、同3-103856号、同4-210960号等に記載のジアゾケツスルホン、ジアゾジスルホン化合物を挙げることができる。

【0018】また、これらの光により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した化合物、たとえば、M. E. Woodhouse et

al, J. Am. Chem. Soc., 104, 5586 (1982)、S. P. Pappas et al, J. Imaging Sci., 30 (5), 218 (1986)、S. Kondo et al, Makromol. Chem., Rapid Commun., 9, 625 (1988)、Y. Yamada et al, Makromol. Chem., 152, 153, 163 (1972)、J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 3845 (1979)、米国特許第3, 849, 137号、独国特許第3914407、特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号等に記載の化合物を用いることができる。たとえば、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、アルソニウム塩等のオニウム塩、有機ハロゲン化合物、有機金属／有機ハロゲン化物、*o*-ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、イミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、ジスルホン化合物、ジアゾケツスルホン、ジアゾジスルホン化合物を挙げることができる。また、これらの光により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した化合物を用いることができる。

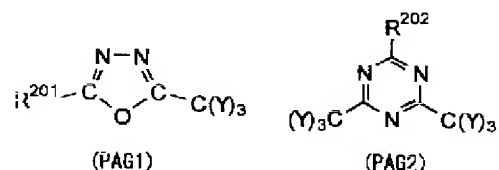
【0019】さらにV. N. R. Pillai, Synthesis, (1), 1 (1980)、A. Abad et al, Tetrahedron Lett., (47) 4555 (1971)、D. H. R. Barton et al, J. Chem. Soc., (C), 329 (1970)、米国特許第3, 779, 778号、欧州特許第126, 712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

【0020】上記活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で、特に有効に用いられるものについて以下に説明する。

【0021】(1)トリハロメチル基が置換した下記一般式(PAG1)で表されるオキサゾール誘導体又は一般式(PAG2)で表されるS-トリアジン誘導体。

【0022】

【化3】



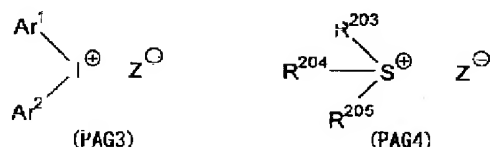
【0023】式中、R²⁰¹は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、R²⁰²は置換もしくは未置換の

アリール基、アルケニル基、アルキル基、 $-C(Y)_3$ を示す。Yは塩素原子又は臭素原子を示す。

【0024】(2) 下記的一般式(PAG3)で表されるヨードニウム塩、又は一般式(PAG4)で表されるスルホニウム塩。

【0025】

【化4】



【0026】ここで式 Ar^1 、 Ar^2 は、各々独立に、置換もしくは未置換のアリール基を示す。好ましい置換基としては、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシ基、メルカプト基及びハロゲン原子が挙げられる。 R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} は、各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。好ましくは、炭素数6～14のアリール基、炭素数1～8のアルキル基及びそれらの置換誘導体である。好ましい置換基としては、アリール基に対しては炭素数1～8のアルコキシ基、炭素数1～8のアルキル基、ニトロ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基及びハロゲン原子であり、アルキル基に対しては炭素数1～8のアルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基である。

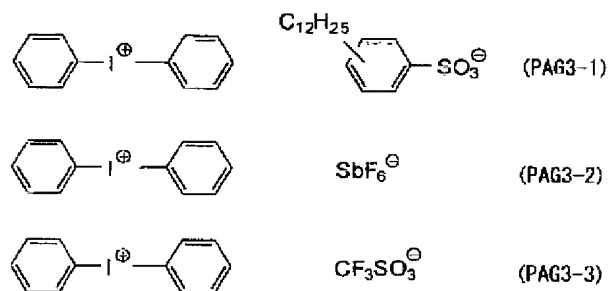
【0027】 Z^- は対アニオンを示し、例えば BF_4^- 、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 SiF_6^{2-} 、 ClO_4^- 、置換してもよいアルカンスルホン酸、パーフロロアルカンスルホン酸、置換していてもよいベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、アントラセンスルホン酸、樟脳スルホン酸などが挙げられるがこれらに限定されるものではない。好ましくは、アルカンスルホン酸、パーフロロアルカンスルホン酸、アルキル置換ベンゼンスルホン酸、ペンタフロロベンゼンスルホン酸である。

【0028】また R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} のうちの2つ及び Ar^1 、 Ar^2 はそれぞれの単結合又は置換基を介して結合してもよい。

【0029】具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

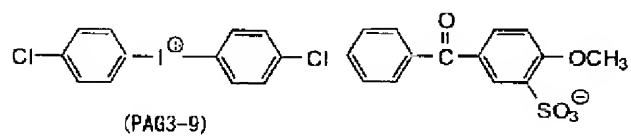
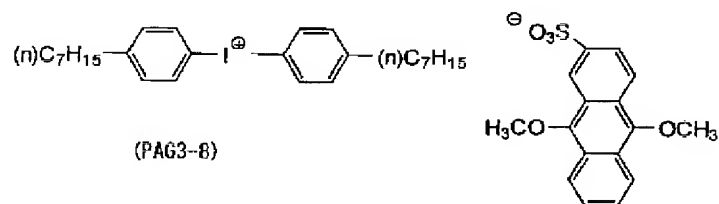
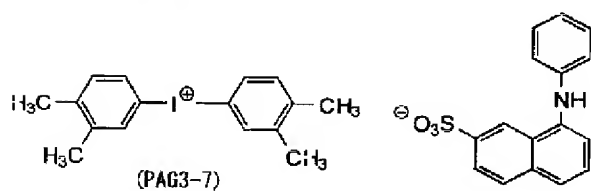
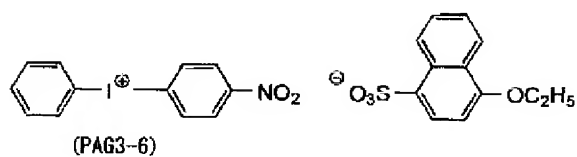
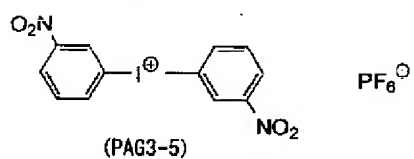
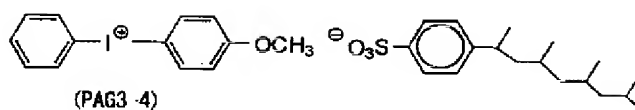
【0030】

【化5】



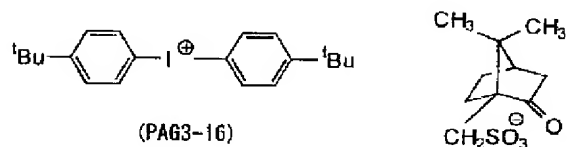
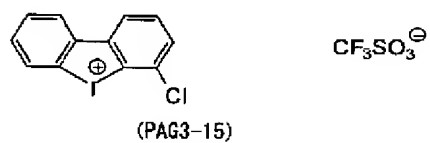
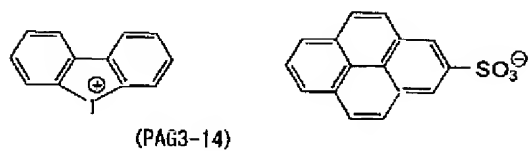
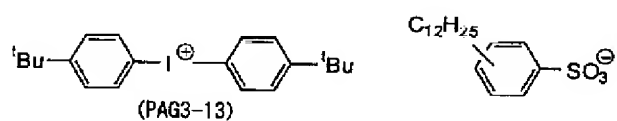
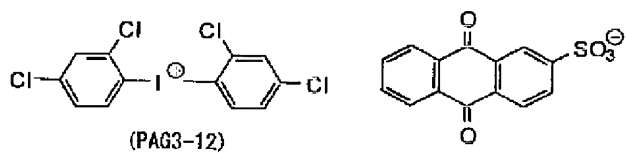
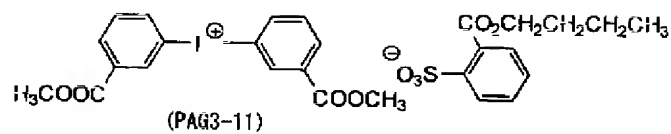
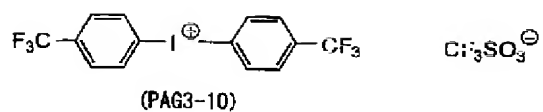
【0031】

【化6】



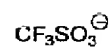
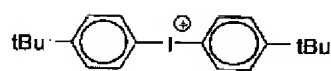
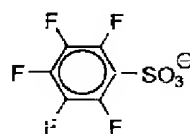
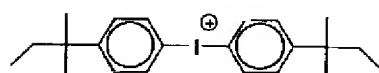
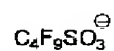
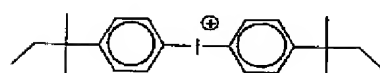
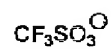
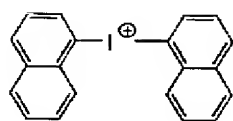
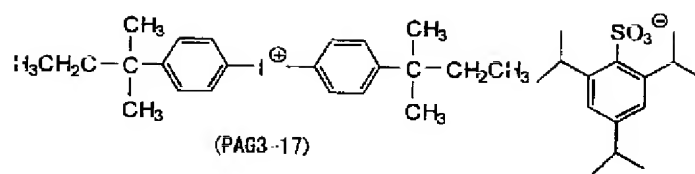
【0032】

【化7】



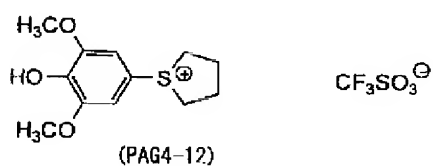
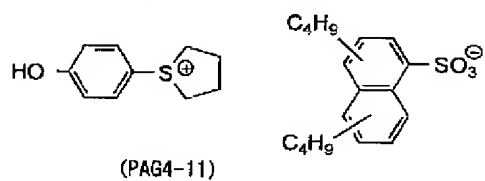
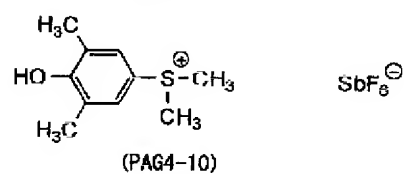
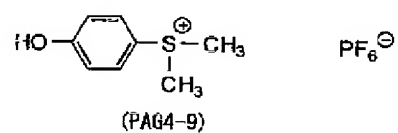
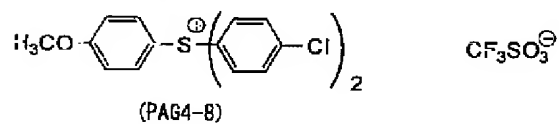
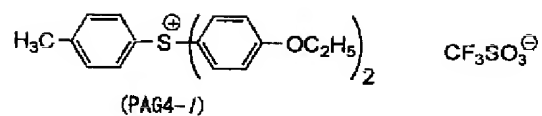
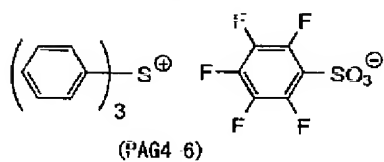
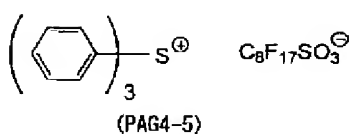
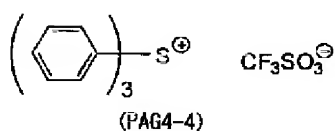
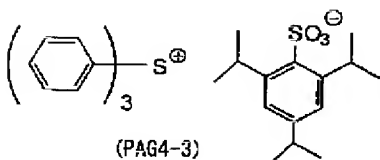
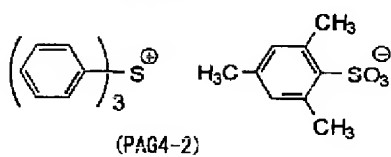
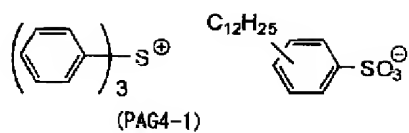
【0033】

【化8】



【0034】

【化9】

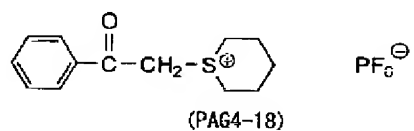
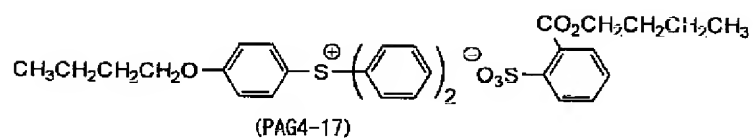
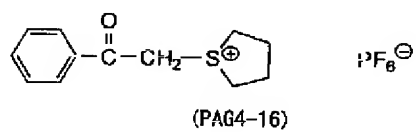
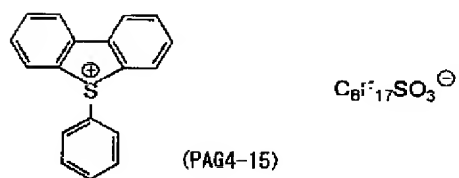
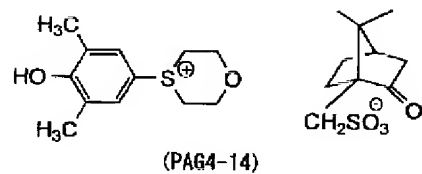
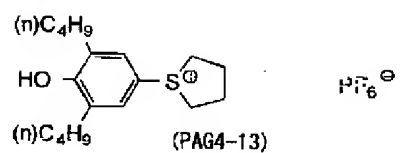


【0035】

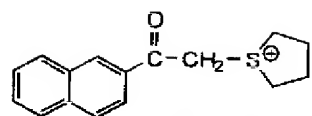
【化10】

【0036】

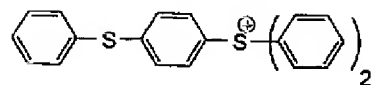
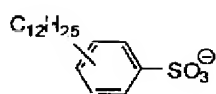
【化11】



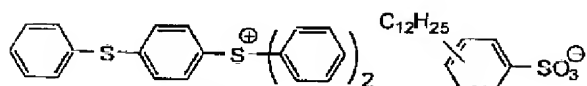
【0037】
 【化12】



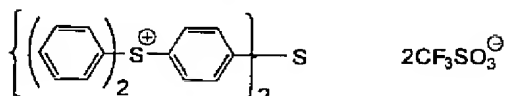
(PAG4-19)



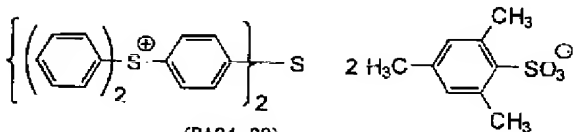
(PAG4-20)



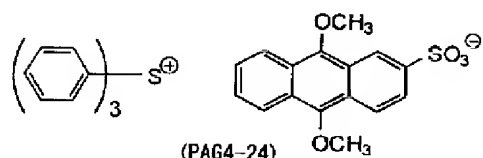
(PAG4-21)



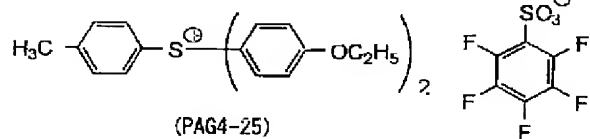
(PAG4-22)



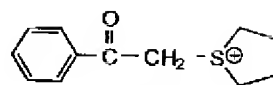
(PAG4-23)



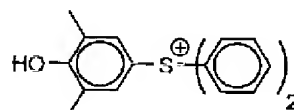
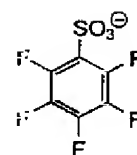
(PAG4-24)



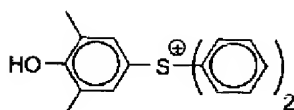
(PAG4-25)



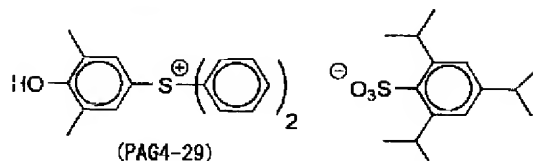
(PAG4-26)



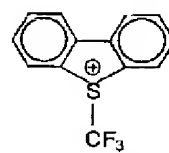
(PAG4-27)



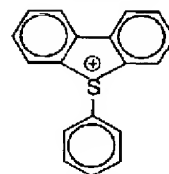
(PAG4-28)



(PAG4-29)



(PAG4-30)



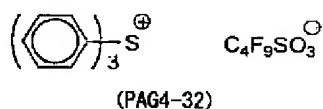
(PAG4-31)

【0038】

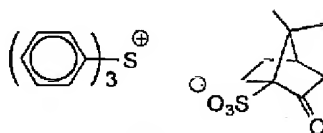
【化13】

【0039】

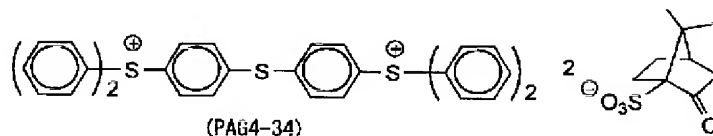
【化14】



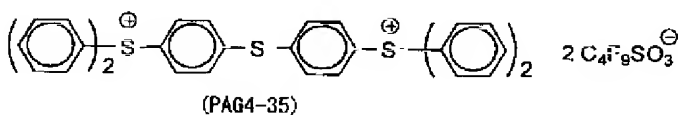
(PAG4-32)



(PAG4-33)



(PAG4-34)



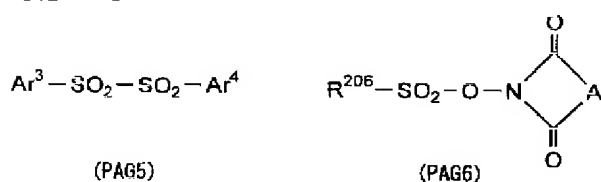
(PAG4-35)

【0040】一般式(PAG3)、(PAG4)で示される上記オニウム塩は公知であり、例えばJ. W. Knapczyk et al, J. Am. Chem. Soc., 91, 145 (1969)、A. L. Maycock et al, J. Org. Chem., 35, 2532, (1970)、E. Goethas et al, Bull. Soc. Chem. Belg., 73, 546, (1964)、H. M. Leicester, J. Ame. Chem. Soc., 51, 3587 (1929)、J. V. Crivello et al, J. Polym. Chem. Ed., 18, 2677 (1980)、米国特許第2,807,648号及び同4,247,473号、特開昭53-101,331号等に記載の方法により合成することができる。

【0041】(3)下記一般式(PAG5)で表されるジスホン誘導体又は一般式(PAG6)で表されるイミノスルホネート誘導体。

【0042】

【化15】

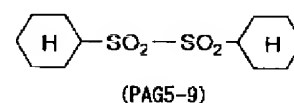
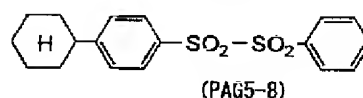
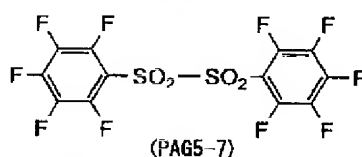
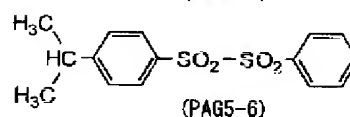
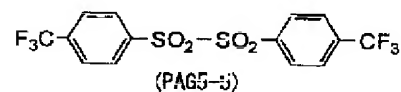
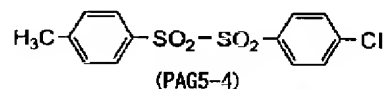
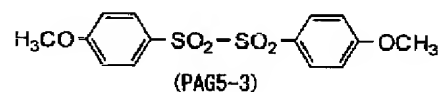
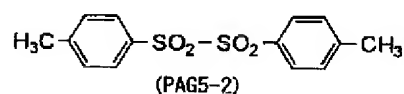
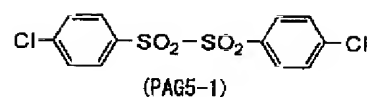


【0043】式中、 Ar^3 、 Ar^4 は、各々独立に、置換もしくは未置換のアリール基を示す。 R^{206} は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。Aは置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。

【0044】具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

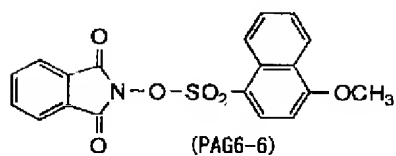
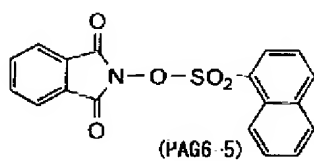
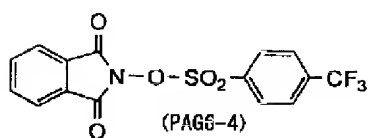
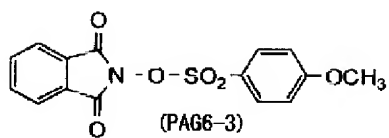
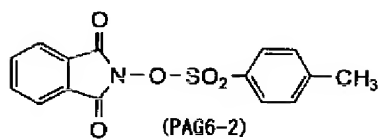
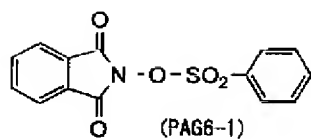
【0045】

【化16】



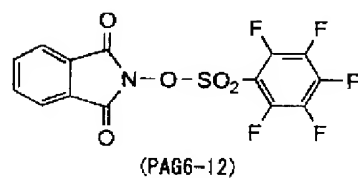
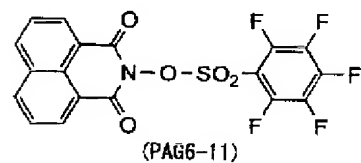
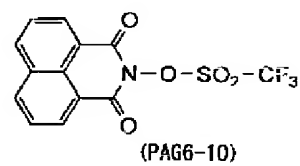
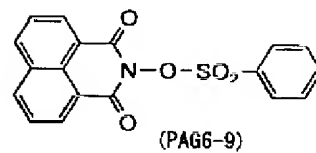
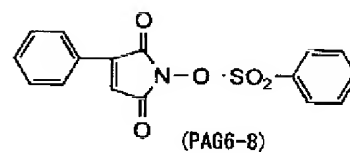
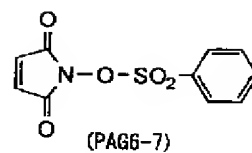
【0046】

【化17】



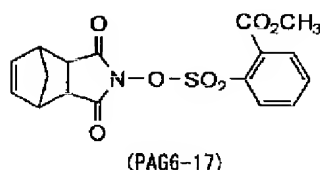
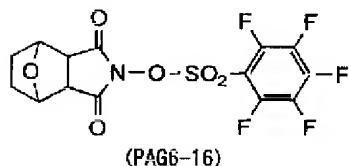
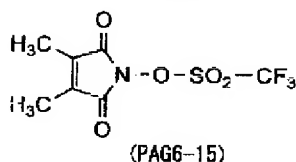
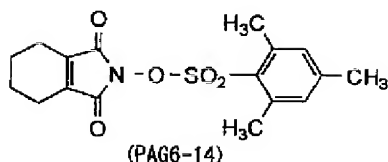
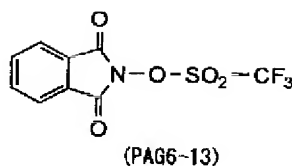
【 0047 】

【 化18 】



【 0048 】

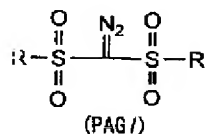
【 化19 】



【 0 0 4 9 】 (4) 下記一般式 (P A G 7) で表されるジアゾジスルホン誘導体。

【 0 0 5 0 】

【 化 2 0 】

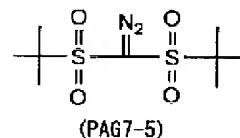
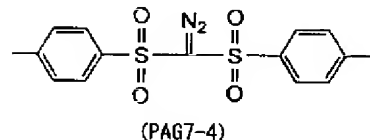
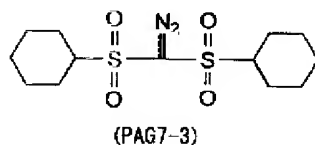
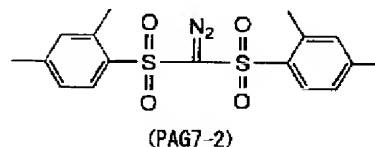
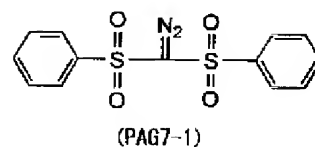


【 0 0 5 1 】 ここで R は、直鎖状、分岐状又は環状アルキル基、あるいは置換していてもよいアリール基を表す。

【 0 0 5 2 】 具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【 0 0 5 3 】

【 化 2 1 】



【 0 0 5 4 】 本発明において、上記一般式 (P A G - 3) 、 (P A G - 4) あるいは (P A G - 7) で表される化合物が、感度、解像力の点で最も好ましい。

【 0 0 5 5 】 これらの活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の添加量は、本発明のポジ型レジスト組成物の全組成物 (溶剤を除く) に対し、通常 0 . 0 0 1 ~ 4 0 重量 % の範囲で用いられ、好ましくは 0 . 0 1 ~ 2 0 重量 % 、さらに好ましくは 0 . 0 1 ~ 1 0 重量 % の範囲で使用される。活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の添加量が、 0 . 0 1 重量 % より少ないと感度が低くなり、また添加量が 4 0 重量 % より多いとレジストの光吸収が高くなりすぎ、プロファイルの悪化や、プロセス (特にベーク) マージンが狭くなり好ましくない。

【 0 0 5 6 】 (2) (B) 酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解度が增大する樹脂 (以下、 (B) の樹脂ともいう)

本発明で用いられる前記 (B) の樹脂は、酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度を増大させる樹脂で、上記一般式 (I) 、 (II) で表される構造単位を有する樹脂 (A 1) と、上記一般式 (I) 、 (II) 及び (III) で表される構造単位を少なくとも有する樹脂 (A 2) を含有する樹脂ある。

【 0 0 5 7 】 一般式 (I) において、 R₁ は水素原子又はメチル基であり、好ましくは水素原子である。

【 0 0 5 8 】 一般式 (II) において、 R₂ は水素原子又

はメチル基であり、 R_3 は置換されてもよい3級アルキル基を表す。この置換されてもよい3級アルキル基としては、*tert*-ブチル基、*tert*-アミル基、*tert*-(トリエチル)メチル基、1-メチル-1-シクロヘキシル基等をあげることができるが、*tert*-ブチル基、*tert*-アミル基、1-メチル-1-シクロヘキシル基が好ましく、*tert*-ブチル基が特に好ましい。

【0059】また、上記基の更なる置換基としては、水酸基、ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素、ヨウ素）、ニトロ基、シアノ基、上記のアルキル基、メトキシ基・エトキシ基・ヒドロキシエトキシ基・プロポキシ基・ヒドロキシプロポキシ基・*n*-ブトキシ基・イソブトキシ基・*sec*-ブトキシ基・*tert*-ブトキシ基等のアルコキシ基、メトキシカルボニル基・エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、ベンジル基・フエネチル基・クミル基等のアラルキル基、アラルキルオキシ基、ホルミル基・アセチル基・ブチリル基・ベンゾイル基・シアナミル基・バレリル基等のアシル基、ブチリルオキシ基等のアシロキシ基、上記のアルケニル基、ビニルオキシ基・プロペニルオキシ基・アリルオキシ基・ブテニル

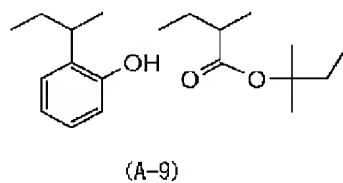
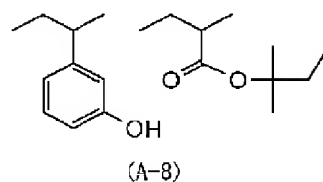
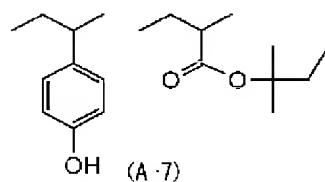
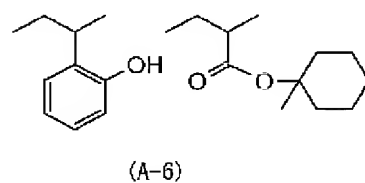
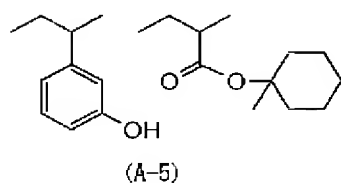
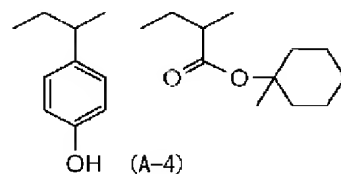
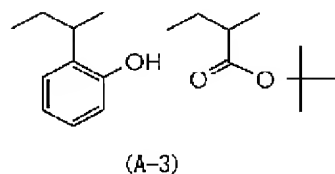
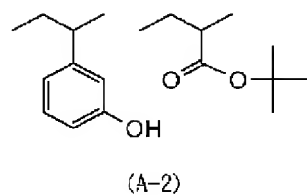
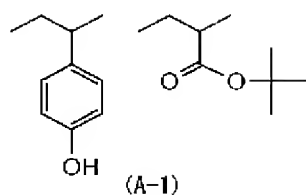
オキシ基等のアルケニルオキシ基、上記のアリール基、フエノキシ基等のアリールオキシ基、ベンゾイルオキシ基等のアリールカルボニルオキシ基を挙げることができる。

【0060】一般式(III)において、 R_4 は、水素原子又はメチル基であり、好ましくは水素原子である。 R_5 は水素原子、炭素数1～4の直鎖、分岐アルキル基、メトキシ基、アセトキシ基が好ましく、水素原子、*tert*-ブチル基、メトキシ基、アセトキシ基が更に好ましく、水素原子、*tert*-ブチル基、アセトキシ基が特に好ましい。炭素数1～4の直鎖、分岐アルキル基の好ましい具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基等が挙げられる。

【0061】本発明に使用される上記一般式(I)、(II)で表される構造単位を有する樹脂(A1)の具体例(A-1)～(A-9)を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0062】

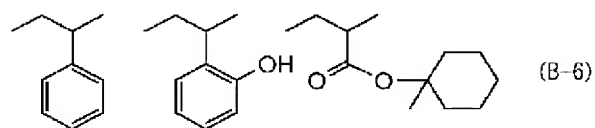
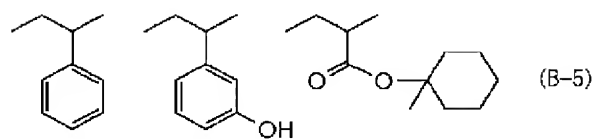
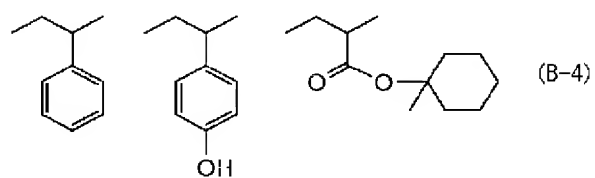
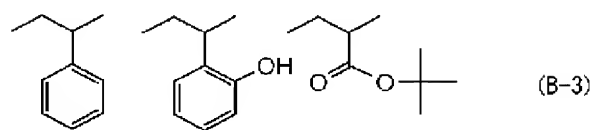
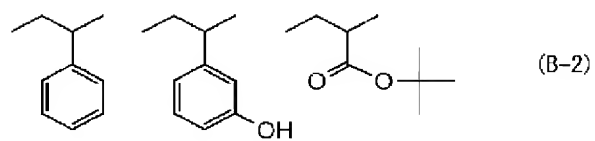
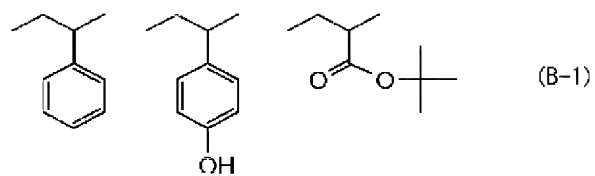
【化22】



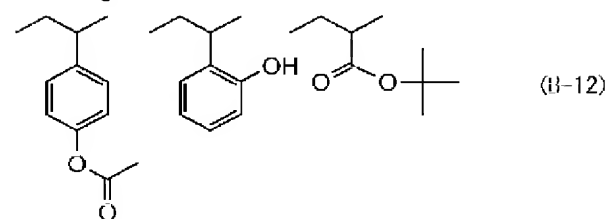
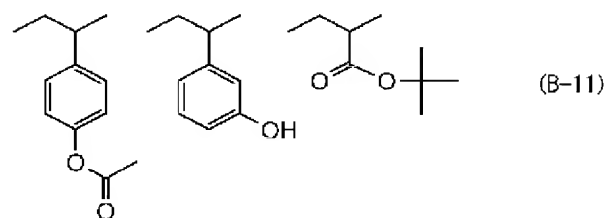
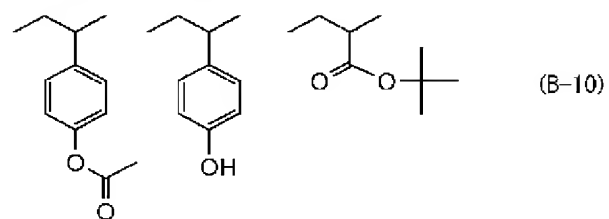
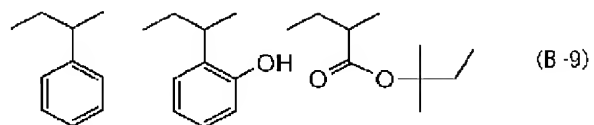
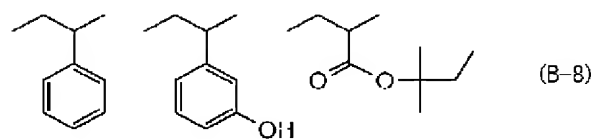
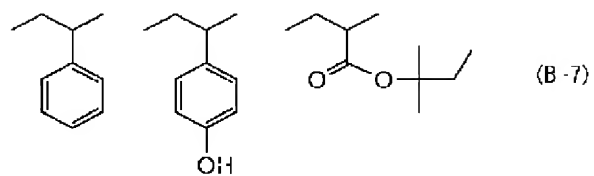
【0063】本発明に使用される上記一般式（I）、
（II）及び（III）で表される構造単位を有する樹脂
（A2）の具体例（B-1）～（B-27）を以下に示
すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0064】

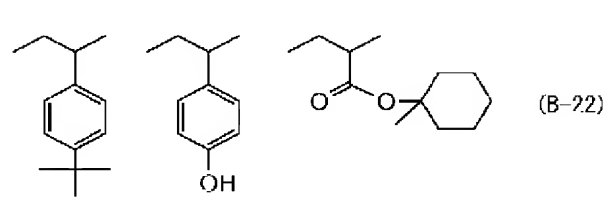
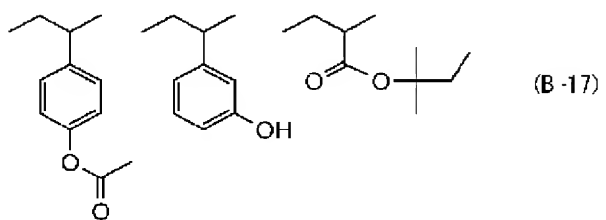
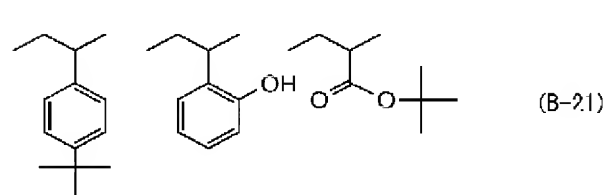
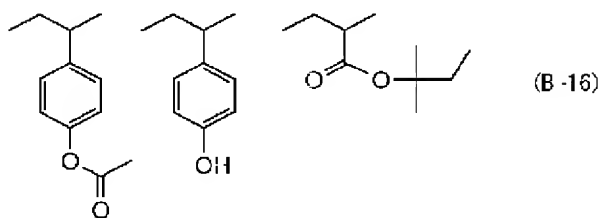
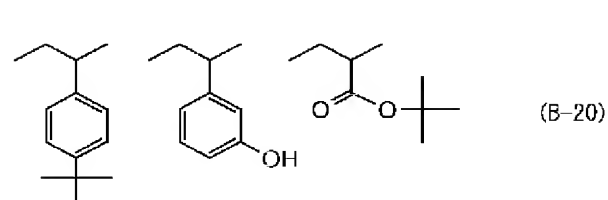
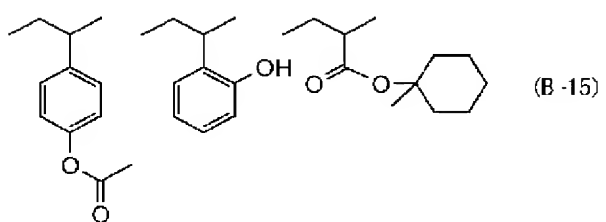
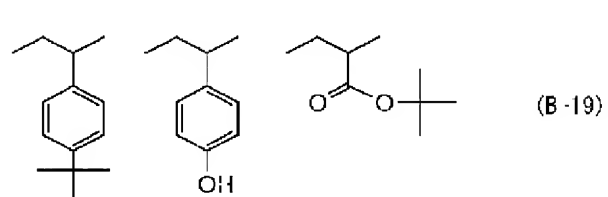
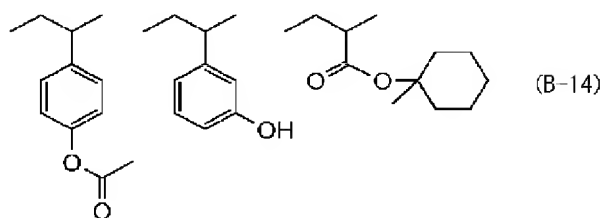
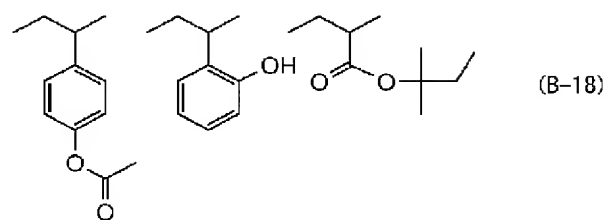
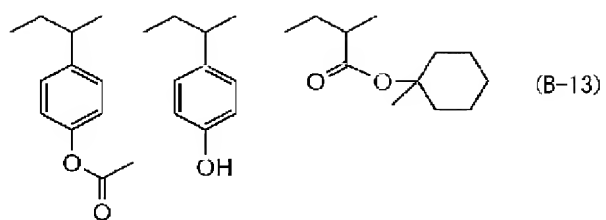
【化23】



【0065】
【化24】

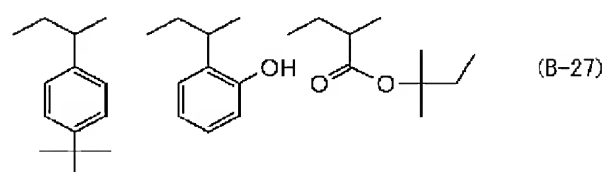
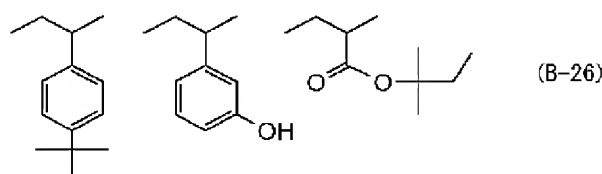
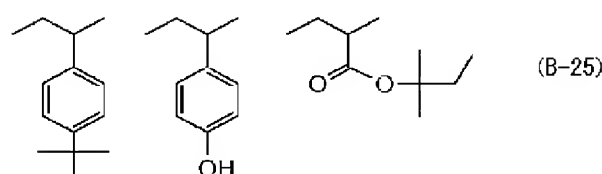
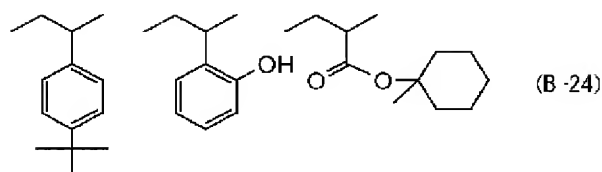
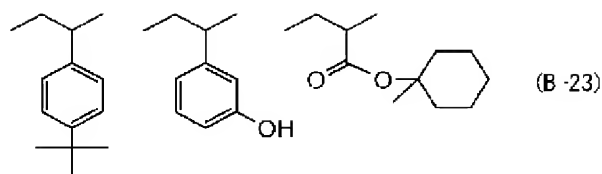


【0066】
【化25】



【0067】
【化26】

【0068】
【化27】



【0069】本発明のポジ型レジスト組成物において、使用される樹脂（A1）は前記一般式（I）で示される構造単位（以下、構造単位（I）ともいう）と、前記一般式（II）で示される構造単位（以下、構造単位（II）ともいう）とを有する樹脂である。この樹脂（A1）において、各々の構造単位の好ましい含有量は、構造単位（I）が40～90モル％、好ましくは50～80モル％、更に好ましくは60～80モル％である。樹脂（A1）における構造単位（II）の含有量は5～50モル％、好ましくは10～45モル％、更に好ましくは10～40モル％である。

【0070】本発明のポジ型レジスト組成物において、使用される樹脂（A2）は構造単位（I）と構造単位（II）と、更に前記一般式（III）で示される構造単位（以下、構造単位（III）ともいう）とを有する樹脂である。この樹脂（A2）において、各々の構造単位の好ましい含有量は、構造単位（I）が40～90モル％、好ましくは50～80モル％、更に好ましくは60～80モル％である。樹脂（A2）における構造単位（II）の含有量は5～50モル％、好ましくは10～45モル％、更に好ましくは10～40モル％である。樹脂（A2）における構造単位（III）の含有量は1～30モル

％、好ましくは、5～30モル％、更に好ましくは5～25モル％である。

【0071】本発明の（B）樹脂は、樹脂（A1）と樹脂（A2）を含有する樹脂である。樹脂（A1）と樹脂（A2）の使用比率（樹脂（A1）／樹脂（A2））はモル比で、通常1／99～99／1、好ましくは5／95～95／5、更に好ましくは10／90～90／10である。本発明の樹脂（A1）及び（A2）はそれぞれ対応するモノマーをラジカル重合することによって合成することができる。

【0072】酸で分解し得る基を有する樹脂の重量平均分子量（Mw）は、2,000～300,000の範囲であることが好ましい。2,000未満では未露光部の現像により膜減りが大きく、300,000を超えると樹脂自体のアルカリに対する溶解速度が遅くなり感度が低下してしまう。ここで、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーのポリスチレン換算値をもって定義される。

【0073】酸で分解し得る基を有する樹脂の分散度（重量平均分子量／数平均分子量）は、1.0～5.0の範囲が好ましい。分散度が5.0を超えると解像力が低下したり、レジストパターンがテーパー形状になってしまうので好ましくない。

【0074】また、本発明のポジ型レジスト組成物の樹脂（B）は、2種類以上混合して使用してもよい。樹脂（B）の使用量は、ポジ型レジスト組成物の全重量（溶媒を除く）を基準として40～99重量％、好ましくは60～98重量％である。

【0075】本発明のポジ型レジスト組成物は、上記各成分を溶解する溶媒に溶解した後、通常例えば孔径0.05μm～0.2μm程度のフィルターで濾過することによって溶液として調整される。ここで使用される溶媒としては、例えばエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、β-メトキシイソ酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸プロピル、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸イソアミル、乳酸エチル、トルエン、キシレン、酢酸シクロヘキシル、ジアセトンアルコール、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、γ-ブチロラクトン、N,N-ジメチルアセトアミド、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネートなどが挙げられる。これらの溶剤は単独もしくは組み合わせて用いられる。溶媒の選択は、本発明のポジ型レジスト組成物に対する溶解性や基板への塗布性、保存安定性等に影響するため重要である。また、溶媒に含まれる水分はレジスト諸性

能に影響するため少ない方が好ましい。

【0076】さらに本発明のポジ型レジスト組成物は、金属等の金属不純物やクロリオンなどの不純物成分を100ppb以下に低減しておくことが好ましい。これらの不純物が多く存在すると、半導体デバイスを製造する上で動作不良、欠陥、収率低下を招いたりするので好ましくない。

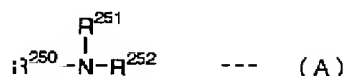
【0077】上記ポジ型レジスト組成物の固形分は、上記溶剤に溶解し固形分濃度として、3～40%溶解することが好ましい。より好ましくは5～30%、更に好ましくは7～20%である。

【0078】〔3〕(C)有機塩基性化合物

本発明のポジ型レジスト組成物は、さらに有機塩基性化合物を酸補足剤として含有する。本発明で用いる有機塩基性化合物としては、フェノールよりも塩基性の強い化合物が好ましい。特に、下記(A)～(E)の構造を有する含窒素塩基性化合物が好ましく用いられる。この含窒素塩基性化合物を用いることにより、露光から後加熱までの経時による性能変化を小さくできるという効果を奏する。

【0079】

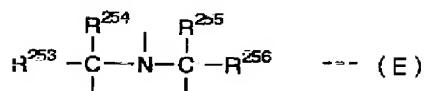
【化28】



【0080】ここで、 R^{250} 、 R^{251} および R^{252} は、同一または異なり、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアミノアルキル基、炭素数1～6のヒドロキシアルキル基または炭素数6～20の置換もしくは非置換のアリール基であり、ここで R^{251} と R^{252} は互いに結合して環を形成してもよい。

【0081】

【化29】

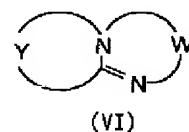


【0082】(式中、 R^{253} 、 R^{254} 、 R^{255} および R^{256} は、同一または異なり、炭素数1～6のアルキル基を示す)

【0083】更に好ましい化合物は、窒素含有環状化合物あるいは一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を2個以上有する塩基性含窒素化合物である。窒素含有環状化合物としては、多環構造であることがより好ましい。窒素含有多環環状化合物の好ましい具体例としては、下記一般式(VI)で表される化合物が挙げられる。

【0084】

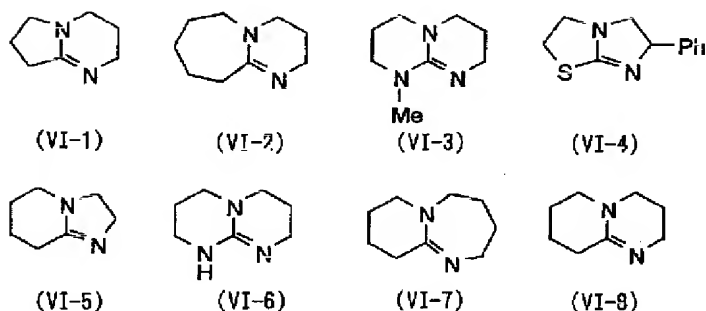
【化30】



【0085】式(VI)中、Y、Wは、各々独立に、ヘテロ原子を含んでいてもよく、置換してもよい直鎖、分岐、環状アルキレン基を表す。ここで、ヘテロ原子としては、窒素原子、硫黄原子、酸素原子が挙げられる。アルキレン基としては、炭素数2～10個が好ましく、より好ましくは2～5個のものである。アルキレン基の置換基としては、炭素数1～6個のアルキル基、アリール基、アルケニル基の他、ハロゲン原子、ハロゲン置換アルキル基が挙げられる。更に、一般式(VI)で示される化合物の具体例としては、下記に示す化合物が挙げられる。

【0086】

【化31】



【0087】上記の中でも、1, 8-ジアザビシクロ〔5. 4. 0〕ウンデカー-7-エン、1, 5-ジアザビシクロ〔4. 3. 0〕ノナ-5-エンが特に好ましい。

【0088】一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を2個以上有する塩基性含窒素化合物としては、特に好ましくは、置換もしくは未置換のアミノ基と窒素原子を含む環構造の両方を含む化合物もしくはアルキルアミノ基を有する化合物である。好ましい具体例としては、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピリジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のインダゾール、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換のプリン、置換もしくは未置換のイミダゾリン、置換もしくは未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のピペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げられる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基である。

【0089】特に好ましい化合物として、グアニジン、1, 1-ジメチルグアニジン、1, 1, 3, 3-テトラメチルグアニジン、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2-(アミノメチル)ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-アミノ-6-メチルピリジン、3-アミノエチルピリジン、4-アミノエチルピリジン、3-アミノピロリジン、ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペリジン、4-アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ピペリジノピペリジン、2-イミノピペリジン、1-(2-アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、ピラジン、2-(アミノメチル)-5-

-メチルピラジン、ピリミジン、2, 4-ジアミノピリミジン、4, 6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリン、N-アミノモルフォリン、N-(2-アミノエチル)モルフォリン、トリメチルイミダゾール、トリフェニルイミダゾール、メチルジフェニルイミダゾール等が挙げられるがこれに限定されるものではない。

【0090】本発明で用いられる有機塩基性化合物は、単独であるいは2種以上組み合わせ用いることができる。有機塩基性化合物の使用量は、ポジ型レジスト組成物の固形分を基準として、通常0. 001~10重量%、好ましくは0. 01~5重量%である。0. 001重量%未満では、上記有機塩基性化合物の添加効果が得られない。一方、10重量%を超えると感度低下や未露光部の現像性が悪化する傾向がある。

【0091】〔4〕(D)フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤

本発明のポジ型レジスト組成物に使用できる界面活性剤は、フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤が好適に用いられ、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤及びフッ素原子と珪素原子の両方を含有する界面活性剤のいずれか、あるいは2種以上を含有する。これらの界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号、同61-226746号、同61-226745号、同62-170950号、同63-34540号、特開平7-230165号、同8-62834号、同9-54432号、同9-5988号、米国特許5405720号、同5360692号、同5529881号、同5296330号、同5436098号、同5576143号、同5294511号、同5824451号に記載の界面活性剤を挙げることができる。下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。

【0092】使用できる市販の界面活性剤として、例えばエフトップEF301、EF303、(新秋田化成(株)製)、フロラードFC430、431(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189、R08(大日本インキ(株)製)、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106(旭硝子(株)製)、トロイゾルS-366(トロイケミカル(株)製)等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

【0093】これらの界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分を基準として、通常0.001重量%～2重量%、好ましくは0.01重量%～1重量%である。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。

【0094】上記の他に使用することのできる界面活性剤としては、具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤等を挙げることができる。これらの他の界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分100重量部当たり、通常、2重量%以下、好ましくは1重量%以下である。

【0095】《(E)その他の添加剤等》本発明のポジ型レジスト組成物には、必要に応じて更に、酸分解性溶解阻止化合物、染料、可塑剤、光増感剤、架橋剤、光塩基発生剤、熱塩基発生剤、分光増感剤及び現像液に対する溶解性を促進させる化合物、露光により塩基性が低下する化合物(フォトベース)、等を含有させることができる。

【0096】本発明のポジ型レジスト組成物に使用できる酸分解性溶解阻止化合物としては、例えば、特開平5-134415号、特開平6-51519号などに記載の低分子酸分解性溶解阻止化合物を用いることができる。

【0097】本発明のポジ型レジスト組成物に使用できる可塑剤としては、特開平4-212960号、特開平8-262720号、欧州特許735422号、欧州特許416873号、欧州特許439371号、米国特許5846690号記載の化合物、具体的にはアジピン酸ジ(2-エチルヘキシル)、安息香酸n-ヘキシル、フタル酸ジ-n-オクチル、フタル酸ジ-n-ブチル、フタル酸ベンジル-n-ブチル、ジヒドロアビエチルフタレート等が挙げられる。

【0098】本発明で使用する現像液に対する溶解性を促進させる化合物としては、例えば、特開平4-13

4345号、特開平4-217251号、特開平7-181680号、特開平8-211597号、米国特許5688628号、同5972559号等記載のポリヒドロキシ化合物が挙げられ、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、4, 4-(α -メチルベンジリデン)ビスフェノール、 α , α' , α'' -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、 α , α' , α'' -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1-エチル-4-イソプロピルベンゼン、1, 2, 2-トリス(ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1, 2-トリス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2, 5, 5-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、1, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 3-トリス(ヒドロキシフェニル)ブタン、パラ[α , α , α' , α' -テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)]-キシレン等の芳香族ポリヒドロキシ化合物が好適に用いられる。また、サリチル酸、ジフェノール酸、フェノールフタレインなどの有機酸類も用いることができるし、また、特開平5-181263号、同7-92680号記載のスルホンアミド化合物、特開平4-248554号、同5-181279号、同7-92679号記載のカルボン酸やカルボン酸無水物、及び特開平11-153869号記載のポリヒドロキシステレン樹脂などのアルカリ可溶性樹脂も添加できる。

【0099】本発明で使用する好適な染料としては油性染料及び塩基性染料がある。具体的にはオイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505(以上オリエント化学工業株式会社製)、クリスタルバイオレット(CI42555)、メチルバイオレット(CI42535)、ローダミンB(CI45170B)、マラカイトグリーン(CI42000)、メチレンブルー(CI52015)等を挙げることができる。

【0100】さらに、本発明の組成物には、特開平7-28247号、欧州特許616258号、米国特許5525443号、特開平9-127700号、欧州特許762207号、米国特許5783354号記載のアンモニウム塩、具体的には、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラ-n-ブチルアンモニウムヒドロキシド、ベタイン等も添加できるし、特開平5-232706号、同6-11835号、同6-242606号、同6-266100号、同7-333851号、同7-333844号、米国特許5663035号、欧州特許677788号に記載の露光により塩基性が低下する化合物(フォトベース)を添加することもできる。

【0101】更に、下記に挙げるような分光増感剤を添加し、使用する光酸発生剤が吸収を持たない遠紫外より

長波長領域に増感させることで、本発明のポジ型レジスト組成物を i 線又は g 線に感度を持たせることができる。好適な分光増感剤としては、具体的には、ベンゾフェノン、p, p'-テトラメチルジアミノベンゾフェノン、p, p'-テトラエチルエチルアミノベンゾフェノン、2-クロロチオキサントン、アントロン、9-エトキシアントラセン、アントラセン、ピレン、ペリレン、フェノチアジン、ベンジル、アクリジンオレンジ、ベンゾフラビン、セトフラビン-T、9, 10-ジフェニルアントラセン、9-フルオレノン、アセトフェノン、フェナントレン、2-ニトロフルオレン、5-ニトロアセナフテン、ベンゾキノ、2-クロロ-4-ニトロアニリン、N-アセチル-p-ニトロアニリン、p-ニトロアニリン、N-アセチル-4-ニトロ-1-ナフチルアミン、ピクラミド、アントラキノ、2-エチルアントラキノ、2-tert-ブチルアントラキノ、1, 2-ベンズアンスラキノ、3-メチル-1, 3-ジアザ-1, 9-ベンズアンスロン、ジベンザルアセトン、1, 2-ナフトキノ、3, 3'-カルボニル-ビス(5, 7-ジメトキシカルボニルクマリン)及びコロネン等であるがこれらに限定されるものではない。また、これらの分光増感剤は、光源の遠紫外光の吸光剤としても使用可能である。この場合、吸光剤は基板からの反射光を低減し、レジスト膜内の多重反射の影響を少なくさせることで、定在波を低減できる。

【0102】本発明の組成物に添加できる光塩基発生剤としては、特開平4-151156号、同4-162040号、同5-197148号、同5-5995号、同6-194834号、同8-146608号、同10-83079号、欧州特許622682号に記載の化合物が挙げられ、具体的には、2-ニトロベンジルカルバメート、2, 5-ジニトロベンジルシクロヘキシルカルバメート、N-シクロヘキシル-4-メチルフェニルスルホンアミド、1, 1-ジメチル-2-フェニルエチル-N-イソプロピルカルバメート等が好適に用いることができる。これらの光塩基発生剤は、レジスト形状などの改善を目的とし添加される。

【0103】熱塩基発生剤としては、例えば特開平5-158242号、同5-158239号、米国特許5576143号に記載の化合物を挙げることができる。

【0104】本発明のこのようなポジ型レジスト組成物は基板上に塗布され、薄膜を形成する。この塗布膜の膜厚は0.2~4.0 μ mが好ましい。本発明においては、必要により、市販の無機あるいは有機反射防止膜を使用することができる。更にレジスト上層に反射防止膜を塗布して用いることもできる。

【0105】レジストの下層として用いられる反射防止膜としては、チタン、二酸化チタン、窒化チタン、酸化クロム、カーボン、アモルファスシリコン等の無機膜型と、吸光剤とポリマー材料からなる有機膜型のいずれも

用いることができる。前者は膜形成に真空蒸着装置、CVD装置、スパッタリング装置等の設備を必要とする。有機反射防止膜としては、例えば特公平7-69611号記載のジフェニルアミン誘導体とホルムアルデヒド変性メラミン樹脂との縮合体、アルカリ可溶性樹脂、吸光剤からなるものや、米国特許5294680号記載の無水マレイン酸共重合体とジアミン型吸光剤の反応物、特開平6-118631号記載の樹脂バインダーとメチロールメラミン系熱架橋剤を含有するもの、特開平6-118656号記載のカルボン酸基とエポキシ基と吸光基を同一分子内に有するアクリル樹脂型反射防止膜、特開平8-87115号記載のメチロールメラミンとベンゾフェノン系吸光剤からなるもの、特開平8-179509号記載のポリビニルアルコール樹脂に低分子吸光剤を添加したもの等が挙げられる。また、有機反射防止膜として、ブリュワーサイエンス社製のDUV30シリーズや、DUV-40シリーズ、シプレー社製のAR-2、AR-3、AR-5等の市販の有機反射防止膜を使用することもできる。

【0106】上記レジスト液を精密集積回路素子の製造に使用されるような基板(例：シリコン/二酸化シリコン被覆)上に(必要により上記反射防止膜を設けられた基板上に)、スピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布後、所定のマスクを通して露光し、バークを行い現像することにより良好なレジストパターンを得ることができる。ここで露光光としては、好ましくは150nm~250nmの波長の光である。具体的には、KrFエキシマレーザー(248nm)、ArFエキシマレーザー(193nm)、F₂エキシマレーザー(157nm)、X線、電子ビーム等が挙げられ、本発明では特にKrFエキシマレーザーを露光光源とする装置が好適に用いられる。

【0107】本発明の組成物に用いられる現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルヒドロキシエチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピヘリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液を使用することができる。更に、上記アルカリ性水溶液にアルコール類、界面活性剤を適量添加して使用することもできる。界面活性剤が添加された市販の現像液、例えば富士フィルムオーリン社製のHPRD-402、-402Zなどを用いることができる。

【0108】更に陰イオン性界面活性剤及び陽イオン性

界面活性剤や消泡剤等を適量添加して使用することもできる。これらの添加剤は、レジストの性能を向上させる目的以外にも基板との密着性を高めたり、現像液の使用量を低減させたり、現像時の気泡に起因する欠陥を低減させる目的等でアルカリ性水溶液に添加される。

【0109】

【実施例】以下、本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0110】合成例-1 (a-1の合成)

p-ビニルフェノール84.1g、t-ブチルアクリレート38.5gをジオキサン150gに溶解し、1時間窒素気流を導入した。2, 2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル6.91gを添加し、窒素気流下混合液を75℃に加熱し12時間重合を行った。重合終了後、反応液を室

温まで冷却し、アセトン150gを添加して希釈後大量のヘキサン中に滴下し、固体のポリマーを得た。アセトン希釈と、ヘキサンへの投入を3回繰り返し、残存モノマーを除去した。得られたポリマーを、60℃で減圧乾燥し、ポリマーa-1を得た。NMRによる分析の結果、p-ビニルフェノール：t-ブチルアクリレートの組成比率は68：32であった。Mwは12,000、分散度 (Mw/Mn) は2.6であった。

【0111】合成例-2 (a-2～a-6の合成)

上記合成例a-1のp-ビニルフェノール／t-ブチルアクリレートの代わりに下記表1に示すモノマー（仕込量はgで示す）を用いた以外は、上記合成例a-1と同様の方法で共重合ポリマーa-2～a-6を得た。

【0112】

【表1】

表1 共重合ポリマー a-1からa-6の合成

合成例	モノマー (仕込みg)	ポリマー中 組成比	Mw	Mw/Mn
a-1	p-ヒドロキシステレン／t-ブチルアクリレート 84.1g / 38.5g	68 : 32	12,000	2.6
a-2	p-ヒドロキシステレン／t-ブチルアクリレート 72.1g / 51.3g	57 : 43	13,800	2.7
a-3	p-ヒドロキシステレン／1-メチル-1-シクロ ヘキシルアクリレート 84.1g / 50.5g	69 : 31	9,700	2.5
a-4	p-ヒドロキシステレン／スチレン／t-ブチル アクリレート 84.1g / 10.4g / 25.6g	67 : 11 : 22	13,100	2.7
a-5	p-ヒドロキシステレン／p-tert-ブチルスチレン／ t-ブチルアクリレート 84.1g / 16.0g / 25.6g	69 : 10 : 21	14,100	2.8
a-6	p-ヒドロキシステレン／p-アセトキシステレン ／t-ブチルアクリレート 72.1g / 16.2g / 38.5g	57 : 12 : 31	17,500	2.9

【0113】〔実施例1～9、比較例1～6〕

(ポジ型レジスト組成物の調製と評価) 下記表2に示す各素材を所定の固形分量となるようにPGMEA (プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート) の量を調整しながら添加し、0.2μmのフィルターで濾過してレジスト溶液を作成した (PGMEAの総量が8g

となるように、ポリマー溶液の濃度を調製した)。また、界面活性剤は、レジスト全体に対して、200ppmの量で添加した。

【0114】

【表2】

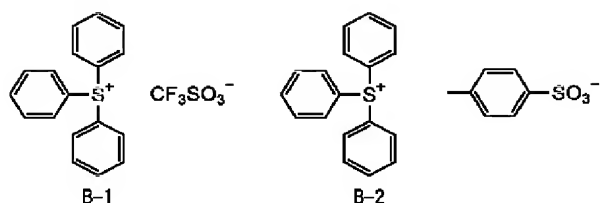
表2

実施例	樹脂 A1	樹脂 A2	光酸発生剤	有機塩基性化合物	界面活性剤
1	a-1 (1.0g)	a-4 (0.6g)	H-1 (0.10g)	C-1 (0.005g)	W-1
2	a-1 (0.6g)	a-5 (1.0g)	H-1 (0.10g)	C-1 (0.005g)	W-2
3	a-1 (0.4g)	a-6 (1.2g)	H-1 (0.05g) /B-2 (0.05g)	C-2 (0.005g)	W-1
4	a-2 (0.4g)	a-4 (1.2g)	B-1 (0.10g)	C-1 (0.005g)	W-1
5	a-2 (0.5g)	a-5 (1.5g)	B-1 (0.10g)	C-1 (0.005g)	W-2
6	a-2 (0.4g)	a-6 (1.6g)	B-1 (0.10g)	C-1 (0.002g) /C-2 (0.003g)	W-1
7	a-3 (0.5g)	a-4 (1.5g)	B-1 (0.05g) /B-2 (0.05g)	C-1 (0.005g)	W-1
8	a-3 (0.9g)	a-5 (0.9g)	B-1 (0.10g)	C-1 (0.005g)	W-2
9	a-3 (0.4g)	a-6 (1.6g)	B-1 (0.10g)	C-1 (0.005g)	W-1
比較例 1	a-1 (1.8g)	—	B-1 (0.10g)	C-1 (0.005g)	W-1
比較例 2	a-2 (1.7g)	—	B-1 (0.10g)	C-2 (0.005g)	W-1
比較例 3	a-3 (1.7g)	—	B-1 (0.10g)	C-1 (0.005g)	W-1
比較例 4	—	a-4 (1.7g)	B-1 (0.10g)	C-1 (0.005g)	W-1
比較例 5	—	a-5 (2.0g)	B-1 (0.10g)	C-1 (0.005g)	W-1
比較例 6	—	a-6 (1.8g)	B-1 (0.10g)	C-1 (0.005g)	W-1

【0115】用いた光酸発生剤B-1～B-2を以下に示す。

【0116】

【化32】



【0117】有機塩基性化合物としては、

C-1：トリオクチルアミン

C-2：1，5-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセンを表す。

【0118】また、界面活性剤としては、

W-1：メガファックR08（大日本インキ（株）製）

W-2：トロイゾルS-366（トロイケミカル（株）製）を表す。

【0119】このレジスト溶液を、スピンコーターを利用して、シリコンウエハー上に塗布し、130℃、60秒間真空吸着型のホットプレートで乾燥して膜厚0.75μmのレジスト膜を得た。それにKrFエキシマレーザ（波長248nm、NA=0.63、のキャノン製FPA-3000EX5）でパターン露光した。露光後に100℃で90秒間加熱処理PEBを行い、直ちに2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像し、続いて純水でリンス後、スピン乾燥を行いレジストパターンを得た。

【0120】得られたレジストパターンについて、感

度、解像力、現像欠陥性能、ラインエッジラフネス、を下記手法により評価した。

【0121】〔感度〕感度は0.16μmのラインアンドスペース（1/1）のマスクパターンを再現する照射量を表す。

〔解像力〕解像力は0.16μmのラインアンドスペース（1/1）のマスクパターンを再現する照射量における限界解像力を表す。

【0122】〔現像欠陥数〕6インチのBare Si基板上に各レジスト膜を0.5μmに塗布し、真空吸着式ホットプレートで140℃、60秒間乾燥した。次に、0.35μmコンタクトホールパターン（Hole Duty比=1：3）のテストマスクを介してCANON FPA-3000EX5により露光した後、露光後加熱を120℃で90秒間行った。引き続き2.38%TMAH（テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液）で60秒間のパドル現像後、純水で30秒間水洗しスピン乾燥した。こうして得られたサンプルをケーエルイー・テンコール（株）製KLA-2112機により現像欠陥数を測定し、得られた1次データ値を現像欠陥数とした。

【0123】〔ラインエッジラフネス〕0.16μmのラインアンドスペース（1/1）のマスクパターンを再現する最小露光量により得られた0.16μmのラインパターンの長手方向のエッジ5μmの範囲について、エッジがあるべき基準線からの距離を（株）日立製作所製S-8840により50ポイント測定し、標準偏差を求め、3σを算出した。値が小さいほど良好な性能であることを示す。これらの結果を下記表3に示す。

【0124】

【表3】

表3

実施例	感度 (mj/cm ²)	解像力 (μ m)	現像欠陥 性能	ラインエッジ ラフネス
1	23	0.17	6	4.5
2	24	0.17	6	4.6
3	22	0.17	7	4.3
4	21	0.17	5	4.4
5	24	0.17	6	4.5
6	22	0.17	7	4.6
7	23	0.17	5	4.5
8	22	0.17	6	4.7
9	21	0.17	7	4.6
比較例 1	24	0.175	35	12.5
比較例 2	25	0.175	37	12.8
比較例 3	22	0.175	38	13.2
比較例 4	23	0.175	49	16.2
比較例 5	22	0.175	48	15.2
比較例 6	24	0.175	47	15.2

【0125】上記表3に示すように、本発明のポジ型レジスト組成物は、比較例に比べて現像欠陥性能及びラインエッジラフネスが著しく改善されていることが判る。

【0126】

【発明の効果】本発明によれば、遠紫外光、特にKrFエキシマレーザー光に好適で、現像欠陥性能とラインエッジラフネスが良好なポジ型レジスト組成物を提供することである。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA03 AA04 AB03
AB16 AC04 AC08 AD03 BE00
BE10 BG00 CB14 CB17 CB41
CC04 CC20
4J002 BC072 BC121 BC122 CP033
EB106 ER027 EU027 EU047
EU117 EU127 EU137 EU186
EU216 EU237 EV046 EV216
EV226 FD313 GQ05